# ÜBER DERIVATE VON JODSULFONEN MIT MEHRWERTIGEM JOD.

## INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

VON

MAX PLOCKSTIES

AUS

UTZKURWE.

Freiburg i. B.
Hammerschlag & Kahle, G. m. b. H.
1911.

Dekan:

Geheimer Hofrat Prof. Dr. Himstedt.

Referent:

Prof. Dr. Gattermann.

Meiner lieben Mutter und
dem Andenken an
meinen lieben Vater gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545315_0127

# Einleitung.

Nach seiner Stellung im periodischen System der Elemente kann das Jod in seinen Verbindungen ein-, drei-, fünf- und siebenwertig auftreten. Während in der anorganischen Chemie derartige Verbindungen des Jods in der Tat schon lange bekannt sind, waren in der organischen Chemie bis zum Jahre 1885 nur Verbindungen mit einwertigem Jod aufgefunden worden. Erst in jenem Jahre gelang es Willgerodt durch Chlorieren von Jodbenzol das Phenyljodidchlorid darzustellen. Diese erste organische Verbindung mit dreiwertigem Jod vermochte derselbe Forscher im Jahre 1892 in Jodosobenzol überzuführen, aus dem noch in demselben Jahre das Jodobenzol, die erste organische Verbindung mit fünfwertigem Jod gewonnen wurde. — 1894 entdeckten V. Meyer und Christ. Hartmann*) die ersten Jodiniumverbindungen mit dreiwertigem Jod. Verbindungen mit siebenwertigem Jod konnten bis jetzt nicht erhalten werden.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Willgerodt wurden von mir das p-Jodphenyl-p-tolylsulfon und das p-Jodphenyl-p-xylylsulfon nebst Derivaten dargestellt, die dann näher auf ihre Fähigkeit, Jodidchloride, Jodoso-, Jodo- und Jodiniumverbindungen zu bilden, untersucht werden.

*) B. 27, 426.

## Theoretischer Teil.

Klinger*) hat durch seine Arbeiten gezeigt, daß man am bequemsten zu rein aromatischen, jodsubstituierten Sulfonen gelangt, wenn man Jodphenylsulfochlorid mit den entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffen nach der Methode von Friedel-Crafts behandelt. Unter denselben Versuchsbedingungen gelang es mir, das p-Jodphenyl-p-tolylsulfon und das p-Jodphenyl-p-xylylsulfon darzustellen. Weiter wurde von mir festgestellt, daß sich das p-Jodphenyl-p-tolylsulfon ohne Spaltung des Moleküls durch Chromsäureanhydrid in essigsaurer Lösung in nahezu quantitativer Ausbeute zu p-Jodphenyl-p-benzoesäuresulfon oxydieren läßt, dessen Aethylester leicht darstellbar ist. Den größten Teil meiner Arbeit umfassen Versuche, aus obengenannten Verbindungen die entsprechenden Jodidchloride, Jodoso-, Jodo- und Jodiniumverbindungen darzustellen. Dabei ergab sich, daß aus p-Jodphenyl-p-tolylsulfon alle oben genannten Derivate gewonnen werden können, während p-Jodphenyl-p-xylylsulfon zur Jodosoacetat- und Jodobildung nicht befähigt ist.

Die Untersuchungen mit p-Jodphenyl-p-benzoesäuresulfon sind dadurch erschwert worden, daß diese Säure in den für die Chlorierung in Frage kommenden Lösungsmitteln, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Benzol unlöslich ist. Von Nitrobenzol wird in der Wärme ein geringer Teil der

*) Freib. Diss. 1910.

Säure gelöst, der aber beim Abkühlen so rasch ausfällt, daß beim Chlorieren das Jodidchlorid stets durch das Jodid verunreinigt wird. p-Jodphenyl-p-benzoesäuresulfonaethylester liefert ein Jodidchlorid und eine Jodosoverbindung.

Nach Willgerodt wird zur Darstellung von Jodosoverbindungen das Jodidchlorid mit Natronlauge verrieben. Ortoleva*) hat diese Methode insofern modifiziert, als er statt Natronlauge eine organische Base, Pyridin, wählte. Ein Versuch mit p-Jodphenyl-p-tolylsulfon gab auf diesem Wege weder die Jodoso- noch die Jodoverbindung, sondern lieferte ein Pyridinadditionsprodukt, in dem zwei Moleküle Pyridin an p-Jodphenyl-p-tolylsulfonjodidchlorid gebunden sind. Da Willgerodt**) schon früher Additionsprodukte von Chinolin und Pyridin mit Jodidchloriden erhalten hatte, so wurden zur Aufklärung dieser Frage Versuche mit Phenyl- und Tolyljodidchlorid ausgeführt, die folgende Resultate ergaben:

1. Wird Phenyljodidchlorid in Pyridin gelöst und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure versetzt, so scheidet sich sofort Jodosobenzol ab, aus dem durch Auswaschen mit Wasser die Säuren vollständig entfernt werden können.
2. Läßt man eine Lösung von Phenyljodidchlorid in Pyridin freiwillig verdunsten, so erhält man neben Jod- und Jodobenzol ein Pyridin-Phenyljodidchlorid-Additionsprodukt.
3. Verreibt man Jodosobenzol mit der äquimolekularen Menge von Pyridinchlorhydrat und Chloroform, so erhält man eine gelbgefärbte Lösung, aus der ein Salz der Formel $C_6 H_5 JCl_2$, $2C_5 H_5 N$ auskristallisiert.

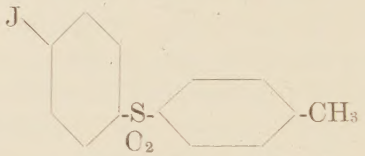
*) C. 1900 I, 722 und II, 628.
**) B. 33, 854.

## Experimenteller Teil.

### I.

### p-Jodphenyl-p-tolylsulfon und Derivate desselben.

#### 1. p-Jodphenyl-p-tolylsulfon,




Man gelangt am leichtesten zu p-Jodphenyl-p-tolylsulfon, wenn man p-Jodphenylsulfochlorid mit Toluol nach Friedel-Crafts kondensiert. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$C_6H_4J.SO_2Cl + HC_6H_4CH_3 = C_6H_4J.SO_2.C_6H_4CH_3 + HCl.$

Das hierzu nötige p-Jodphenylsulfochlorid stellt man sich aus Jodbenzol her, das nach den Angaben Langmuirs*) sulfoniert wird. Das durch Aussalzen mit Kochsalz entstandene p-jodphenylsulfosaure Natrium wird dann mit Phosphorpentachlorid in p-Jodphenylsulfochlorid übergeführt.

Zur Kondensation nach Friedel-Crafts wurden zuerst 10 g p-Jodphenylsulfochlorid, 10 g Toluol, 10 g Aluminiumchlorid und 40 g Schwefelkohlenstoff in einen Rundkolben mit Rückflußkühler zusammengebracht und 24 Stunden auf 50° erwärmt. Nach beendeter Reaktion wird der Schwefelkohlenstoff

*) B. 28, 91.

abdestilliert, zum Rückstande konzentrierte Salzsäure (10 ccm) und unter Kühlung Wasser hinzugefügt. Nach dem Verjagen des Toluols hinterbleibt eine schwarze, schmierige Masse, die in Alkohol gelöst und durch öfteres Kochen mit Tierkohle gereinigt wird. Auf diesem Wege wurde das Sulfon wohl rein, aber nur in geringer Menge erhalten.

Da bei dem vorstehenden Verfahren eine beträchtliche Jodausscheidung stattfindet, und die nebenbei entstehenden gefärbten Produkte die Reindarstellung sehr erschweren, so wird mit weit besserem Erfolge folgende Arbeitsweise angewandt:

10 g p-Jodphenylsulfochlorid, 20 g Toluol und 10 g Aluminiumchlorid werden in einem Kolben vereinigt und einige Stunden unter Eiskühlung stehen gelassen; am Schlusse läßt man dann die Reaktion bei Lufttemperatur zu Ende gehen. Durch dieses Verfahren wird eine Jodausscheidung vollständig vermieden. Nach Zusatz von Salzsäure oder Natronlauge zu der entstandenen Masse und nach dem Verjagen des Toluols hinterbleibt ein hellbraunes Produkt, das von den harzigen Beimengungen am leichtesten durch kurzes Erwärmen mit viel Essigsäure befreit werden kann. Aus der Lösung wird das Sulfon in Kristallen erhalten, während die farbigen Nebenprodukte gelöst bleiben.

Während die Ausbeute beim ersten Verfahren von 10 g Sulfochlorid nie mehr als 2 g betrug, gelang es auf diesem Wege, die Ausbeute an Sulfon bis auf 8—10 g zu steigern. p-Jodphenyl-p-tolylsulfon kristallisiert aus Alkohol in Rhomben; sein Schmelzpunkt liegt bei 162°. Nach dem Verlauf anderer Friedel-Crafts'scher Synthesen mit Toluol darf man wohl annehmen, daß der Sulfonsäurerest in die p-Stellung zur Methylgruppe getreten ist.

Analyse*):

0,1316 g Substanz : 0,2094 g $CO_2$ : 0,0400 g $H_2O$.

$C_{13}H_{11}O_2JS$ (Mol.-Gew. 358,11).

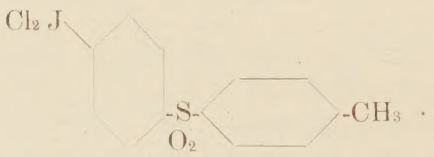
| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C 43,56 %. | C 43,40 %. |
| H 3,09 %. | H 3,40 %. |

Analyse nach Carius:

0,1530 g Substanz : 0,1010 g AgJ : 0,1010 g $BaSO_4$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| J 35,45 %. | J 35,68 %. |
| S 8,95 %. | S 9,06 %. |

**2. Jodidchlorid des p-Jodphenyl-p-tolylsulfons,**




2 g Sulfon wurden in möglichst wenig Chloroform gelöst und darauf in die Lösung unter Eiskühlung Chlor eingeleitet. Die Jodidchloridbildung erfolgt nach folgender Gleichung:

$C_6H_4CH_3 . SO_2 . C_6H_4J + Cl_2 = C_6H_4CH_3 . SO_2 . C_6H_4 . JCl_2$.

Das Jodidchlorid fällt in feinen, schwefelgelben Nadeln aus, die nach dem Abfiltrieren mit Chloroform gewaschen werden; sein Zersetzungspunkt liegt bei 120°. Der Chlorgehalt des Jodidchlorids wurde durch Titration mit Natriumthiosulfatlösung $\left(\frac{n}{10}\right)$ bestimmt.

*) Sämtlichen Berechnungen liegt die internationale Atomgewichtstabelle vom Jahre 1908 zu Grunde (O = 16).

Analyse:

0,1890 g Substanz : 8,6 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

$C_{13}H_{11}O_2Cl_2JS$ (Mol.-Gew 429,01).

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Cl 16,52 %. | Cl 16,13 %. |

### 3. p-Jodosophenyl-p-tolylsulfon,

OJ-

Nach dem Verfahren von Willgerodt gelingt es leicht, Jodidchloride durch Behandlung mit 10 prozentiger Natronlauge in die entsprechenden Jodosoverbindungen überzuführen. In diesem Falle erwies sich jedoch die Wirkung der Natronlauge als zu heftig. Es wird zwar durch dieselbe das Jodidchlorid fast momentan entfärbt, aber es bildet sich unter Chlorabspaltung als Hauptprodukt das Jodsulfon zurück, dem nur geringe Mengen der Jodosoverbindung anhängen.

Um die Reaktion zu mäßigen, wurde bei den folgenden Versuchen das Jodidchlorid mit Sodalösung verrieben, und dann erst Natronlauge (einige ccm) hinzugefügt. Durch den Carbonatzusatz erfolgte die Umwandlung erst nach 24 Stunden; es wurde aber fast reines Jodososulfon erhalten. Beim Titrieren dieses Rohprodukts mit Natriumthiosulfatlösung $\left(\frac{n}{10}\right)$ wurde gefunden, daß nur 1% Verunreinigungen in demselben vorhanden waren. Die Entfernung des zurückgebildeten Jodsulfons war in diesem Falle schwierig. Allgemein war es bisher üblich, die Verunreinigungen

der Jodosoverbindungen durch Waschen mit Chloroform oder alkoholfreiem Aether zu entfernen. Zahlreiche Versuche, das p-Jodosophenyl-p-tolylsulfon mit Chloroform zu reinigen, mißlangen. Das schwach gelb gefärbte Pulver wird beim Anfeuchten mit Chloroform schmierig und geht schließlich vollständig in Lösung. Das von mir angewandte Chloroform des Handels enthielt sehr warscheinlich geringe Mengen Alkohol, wodurch die Jodosoverbindung reduziert wurde. Meine weiteren Versuche ergaben, daß Toluol und Benzol als Waschmittel für Jodoso- und Jodoverbindungen sehr geeignet sind. Schüttelt man Jodosoverbindungen, die Aryljodide enthalten in einem Kölbchen mehrmals hintereinander mit Toluol oder Benzol durch, so erhält man sehr rasch analysenreine Materialien.

Das p-Jodosophenyl-p-tolylsulfon stellt ein schwach gelb gefärbtes Pulver dar, das sich bei 197° zersetzt.

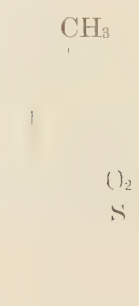
Analyse:

0,0832 g Substanz : 4,2 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

$C_{13}H_{11}O_3JS$ (Mol.-Gew. 374,11).

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Akt. O 4,27 %. | Akt. O 4,03 %. |

**4. Essigsaures p-Jodosophenyl-p-tolylsulfon,**



Man erhält dieses Salz, wenn man reines p-Jodosophenyl-p-tolylsulfon in kaltem Eisessig löst und die Lösung auf Uhrgläschen möglichst rasch in der Kälte verdunsten läßt. Bei längerem Stehen bildet sich sehr leicht das Sulfon zurück. Das Acetat kristallisiert in glänzenden Nadeln und zersetzt sich bei 180°.

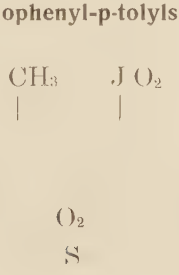
Analyse:

0,0300 g Substanz : 1,3 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2 S_2 O_3$.

$C_{17} H_{17} O_6 J S$ (Mol.-Gew. 476,16).

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Akt. O 3,36 %. | Akt. 3,46 %. |

**5. p-Jodophenyl-p-tolylsufon,**



Die Darstellung des p-Jodophenyl-p-tolylsulfons wurde nach verschiedenen Methoden versucht: es zeigte sich aber, daß es nur aus dem Jodidchlorid durch Oxydation mit Natriumhypochloritlösung gewonnen werden kann. Die Oxydation, die nach folgender Gleichung

$C_6 H_4 CH_3 . SO_2 . C_6 H_4 . J Cl_2 + 2 Na Cl O =$
$C_6 H_4 CH_3 . SO_2 . C_6 H_4 . J O_2 + 2 Na Cl + Cl_2$

vor sich geht, beginnt schon in der Kälte, wird aber am besten durch kurzes Aufkochen zu Ende geführt.

Zur Reinigung wurde das Jodosulfon mit Toluol gewaschen; es stellt dann ein rein weißes Pulver dar, das in Essigsäure leicht, in Wasser schwer löslich ist. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 320°.

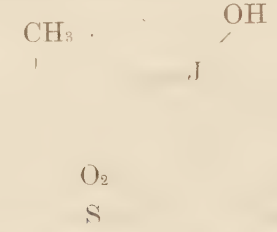
Analyse:

0,0780 g Substanz : 8,1 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2 S_2 O_3$.

$C_{13} H_{11} O_4 J S$ (Mol.-Gew. 390,11).

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Akt. O 8,20 %. | Akt. O 8,30 %. |

**6. Symmetrische Jodiniumbase des p-Jodphenyl-p-tolylsulfons,**



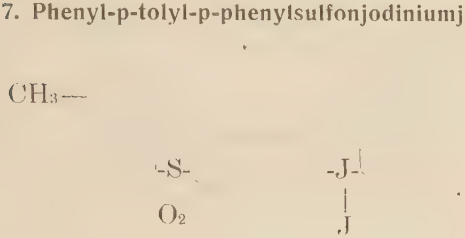
Verreibt man aequimolekulare Mengen der Jodoso- und Jodoverbindung mit frisch dargestelltem, feuchtem Silberoxyd und Wasser, so findet Umsetzung nach folgender Gleichung statt:

$$C_6 H_4 CH_3 . SO_2 . C_6 H_4 . JO_2 +$$
$$OJ . C_6 H_4 . SO_2 . C_6 H_4 . CH_3 + Ag\,OH =$$
$$CH_3 . C_6 H_4 . SO_2 . C_6 H_4 - J(OH) - C_6 H_4 . SO_2 . C_6 H_4 . CH_3 + Ag\,JO_3 .$$

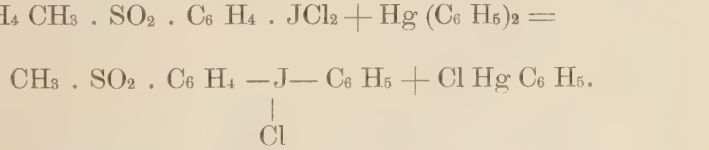
Die Reaktion wurde durch schwaches Erwärmen unterstützt. Nach einiger Zeit filtriert man ab: im Filtrat befindet sich alsdann die schwach alkalisch reagierende Jodiniumbase. Versetzt man das Filtrat mit Jodkalium, so scheidet sich ein hellgelber Niederschlag des Jod-

niumjodids ab. Da die Ausbeuten außerordentlich gering sind, so mußte von der Darstellung von Salzen Abstand genommen werden.

### 7. Phenyl-p-tolyl-p-phenylsulfonjodiniumjodid,



Willgerodt gelang es durch Verreiben von Jodidchloriden mit Quecksilberdiphenyl asymmetrische Phenyljodiniumchloride zu erhalten, die analoge Eigenschaften wie die symmetrischen Jodiniumverbindungen besitzen. Nach diesem Verfahren wurde auch das Jodidchlorid des p-Jodphenyl-p-tolylsulfons mit der aequimolekularen Menge von Quecksilberdiphenyl und Wasser verrieben und vorsichtig auf 50° erwärmt; dabei erfolgt die Umsetzung nach folgender Gleichung:



Filtriert man nach dem Erkalten das Phenylquecksilberchlorid ab, so befindet sich im Filtrat das wasserlösliche Chlorid der as-Jodiniumsbase, das auf Jodkaliumzusatz das hellgelbe, kristalline Jodid liefert; sein Zersetzungspunkt liegt bei 132°.

Analyse:

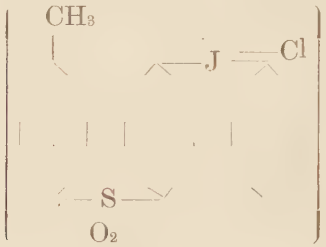
Jodbestimmmung nach Carius.

0,1372 g Substanz : 0,1145 g Ag J.

$C_{19}\,H_{16}\,O_2\,J_2\,S$ (Mol.-Gew. 562,12).

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| J 45,17 %. | J 45,12 %. |

**8. Platindoppelsalz der as-Jodiniumbase,**




Versetzt man die wässrige Lösung des as-Jodiniumchlorids mit Platinchlorid, so entsteht ein aus feinen, gelben Nadeln bestehender Niederschlag des Platindoppelsalzes, das sich bei 178° zersetzt.

Analyse:

0,0938 g Substanz : 0,0143 g Pt

$C_{38}\,H_{32}\,O_4\,J_2\,Cl_6\,S_2\,Pt$ (Mol.-Gew. 1279,81).

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Pt 15,22 %. | Pt 15,24 %. |

## II.

## Pyridinadditionsprodukte mit Jodidchloriden.

**1. p-Tolyl-p-phenyljodidchloridsulfon-Pyridin,**

$C_6\,H_4\,CH_3\,.\,SO_2\,.\,C_6\,H_4\,.\,JCl_2, 2\,C_5\,H_5\,N.$

Nach Willgerodt werden Jodosoverbindungen durch Verreiben der Jodidchloride mit verdünnter Natronlauge erhalten; bei Verwendung von Pyridin

und Chinolin erhielt er Additionsprodukte [1]) dieser Basen mit den Jodidchloriden. Ortoleva [2]) stellte später mit Hilfe von Pyridin und Wasser aus aromatischen Jodidchloriden reine Jodosobasen dar. Beim Einleiten von Chlor in die mit Wasser versetzten Lösungen der Jodide erhielt er Jodoverbindungen. Meine Versuche, auf diesem Wege zum Jodoso- und Jodophenyl-p-tolylsulfon zu gelangen, ergaben, daß man beim Schütteln der Lösung des Jodidchlorids in Pyridin mit Eiswasser nicht die Jodosoverbindung, sondern das Sulfon zurückerhält. Beim Chlorieren von p-Jodphenyl-p-tolylsulfon in wässriger Pyridinlösung entsteht statt der Jodoverbindung ein hellgelbes Oel, das auf Zusatz von Wasser eine weiße, amorphe Masse liefert. Versetzt man dieses Produkt mit Natronlauge, so ist ein deutlicher Geruch nach Pyridin wahrnehmbar. Zur Reinigung wurde die feste Substanz mit Toluol und Schwefelkohlenstoff gewaschen. Die mit der reinen Verbindung ausgeführten Analysen ergaben, daß sie ein Additionsprodukt des Jodidchlorids mit 2 Molekülen Pyridin darstellt, das sich bei 118—120° zersetzt.

Stickstoffbestimmung:

0,2530 g Substanz: 11,6 ccm N; b = 748 mm; t = 23°.

$C_{23}H_{21}O_2Cl_2JSN_2$ (Mol.-Gew. 587,10).

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N 4,77 %. | N 5,05 %. |

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0.1254 g Substanz : 0,2152 g $CO_2$ : 0,0382 g $H_2O$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C 47,01 %. | C 46,81 %. |
| H 3,59 %. | H 3,41 %. |

[1]) B. 33,854.

[2]) C. 1900 I, 722 und II, 628.

Halogenbestimmung nach Carius:

0,2274 g Substanz : 0,0911 g AgJ : 0,1092 g AgCl.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Cl 12,07 %. | Cl 11,87 %. |
| J 21,62 %. | J 21,65 %. |

**2. Phenyljodidchlorid-Pyridin,**

$C_6 H_5 JCl_2, 2 C_5 H_5 N$.

Zur näheren Aufklärung der Frage, ob auch andere Jodidchloride im Stande sind Pyridin zu addieren, wurde zunächst Phenyljodidchlorid in wenig Pyridin gelöst, die Lösung auf Uhrgläschen verteilt und zur Kristallisation hingestellt. Für gewöhnlich entstanden neben öligen Produkten, die teilweise aus Jodbenzol bestehen, Nadeln von der Farbe des Phenyljodidchlorids. Diese Kristalle waren meistens reichlich mit weißen Blättchen von Jodobenzol durchsetzt. Wurden die gelben Nadeln sorgfältig getrocknet und vom anhängenden Pyridin befreit, so konnte aus ihnen mit Natronlauge Pyridin freigemacht werden; dadurch ist bewiesen, daß auch in diesem Falle ein Pyridinadditionsprodukt vorliegt. Analysenreines Material auf diesem Wege zu erhalten, war nicht möglich.

Ein reineres Pyridinadditionsprodukt erhält man, wenn man Pyridinchlorhydrat in Chloroform löst, die aequimolekulare Menge Jodosobenzol hinzufügt und gründlich verreibt. Es entsteht dabei eine gelbe Lösung, die mit etwas Chloroform verdünnt und dann filtriert wird. Das Filtrat wird in möglichst flachen Gefäßen zur Kristallisation hingestellt; denn je rascher das Lösungsmittel verdunstet und Kristalle entstehen, um so reiner pflegt das Additionsprodukt zu sein. Das Pyridinadditionsprodukt kristallisiert in schwefelgelben Nadeln. Der Chlorgehalt wurde durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung bestimmt.

Titration:

0,2190 g Substanz : 10,2 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2 S_2 O_3$.

$C_{16} H_{15} Cl_2 JN_2$ (Mol.-Gew. 433,0).

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Cl 16,37 %. | Cl 16,53 %. |

Wenn man Phenyljodidchlorid in Pyridin löst und die Lösung mit viel verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure schüttelt, so scheidet sich unter Chlorentwicklung sofort Jodosobenzol ab, das mit Toluol gewaschen und zur Analyse verwendet werden konnte.

### 3. p-Tolyljodidchlorid-Pyridin,

$C_6 H_4 CH_3 JCl_2, 2 C_5 H_5 N$.

Bei der Darstellung dieser Verbindung verfährt man wie oben vorgeschrieben ist. Aequimolekulare Mengen von p-Jodosotoluol und Pyridinchlorhydrat werden unter Zugabe von Chloroform verrieben. Die Umsetzung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_6 H_4 CH_3 . JO + 2 (Cl H, NC_5 H_5)$$
$$= C_6 H_4 CH_3 J. Cl_2, 2 C_5 H_5 N + H_2 O.$$

Das p-Tolyljodidchlorid-Pyridin kristallisiert in gelben Nadeln.

Analyse:

0,1130 g Substanz : 5 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2 S_2 O_3$.

$C_{17} H_{17} Cl_2 JN_2$ (Mol.-Gew. 447,02).

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Cl 15,86 %. | Cl 15,70 %. |

Stickstoffbestimmung:

0,2180 g Substanz : 13 ccm N; b=736 mm; t=22°.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N 6,27 %. | N 6,50 %. |

#### 4. o-Tolyljodidchlorid-Pyridin,

$C_6 H_4 CH_3 . JCl_2, 2 C_5 H_5 N.$

Man fügt zu einer Lösung von Pyridinchlorhydrat in Chloroform die aequimolekulare Menge o-Jodosotoluol und verreibt beides. Das Pyridinadditionsprodukt scheidet sich aus der Chloroformlösung in gelben Nadeln ab.

Titration:

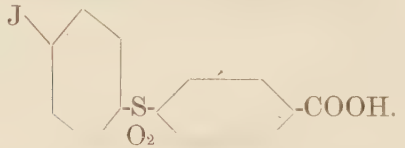
0,2490 g Substanz : 10,9 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2 S_2 O_3$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Cl 15,86 %. | Cl 15,53 %. |

## III.

## p-Jodphenyl-p-benzoesäuresulfon und Derivate desselben.

#### 1. p-Jodphenyl-p-benzoesäuresulfon,




10 g p-Jodphenyl-p-tolylsulfon wurden in Essigsäure gelöst, allmählich mit 6 g Chromsäureanhydrid versetzt und zwei Stunden lang im Sieden erhalten. Nach Verlauf dieser Zeit gießt man das Gemisch in viel Wasser, wobei sich das p-Jodphenyl-p-benzoesäuresulfon abscheidet. Nach dem Filtrieren löst man das Oxydationsprodukt in Natronlauge, filtriert und fällt die Säure dann mit Salzsäure aus. Aus Essigsäure kristallisiert das p-Jodphenyl-p-benzoesäuresulfon in farblosen Nadeln, die bei 293° schmelzen. Die Säure kann auch durch Sublimation gereinigt werden.

Analyse;

0,1715 g Substanz : 0,2520 g $CO_2$ : 0,0340 g $H_2O$.

$C_{13}H_9O_4JS$ (Mol.-Gew. 388,10).

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C 40,19 %. | C 40,07 %. |
| H 2,33 %. | H 2,22 %. |

**2. Silbersalz des p-Jodphenyl-p-benzoesäuresulfons,**

$JC_6H_4 . SO_2 . C_6H_4 . COOAg$.

Man versetzt die Säure auf dem Wasserbade mit Ammoniak und vertreibt den Ueberschuß der Base. Hierauf löst man das Ammoniumsalz in heißem Wasser und fällt mit Silbernitrat. Der entstehende weiße, voluminöse Niederschlag kristallisiert aus heißen Wasser in farblosen Nadeln.

Analyse:

0,1150 g Substanz : 0,0250 g Ag.

$C_{13}H_8O_4JSAg$ (Mol.-Gew. 495,03).

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Ag 21,80 %. | Ag 21,73 %. |

**3. Natriumsalz des p-Jodphenyl-p-benzoesäuresulfons,**

$JC_6H_4 . SO_2 . C_6H_4 . COONa$.

Man trägt die Säure in Wasser ein, fügt vorsichtig Natronlauge hinzu und neutralisiert den Ueberschuß der Base durch Eintragung fester Säure. Die ungelöst gebliebene Säure wird abfiltriert und die Lösung des Salzes eingedampft. Es scheiden sich dabei Nadeln ab, die sich zu Büscheln gruppieren.

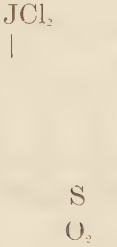
Analyse:

0,1826 g Substanz : 0,0328 g $Na_2SO_4$.

$C_{13}H_8O_4JSNa$ (Mol.-Gew. 410,15).

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Na 5,61 %. | Na 5,82 %. |

**4. Jodidchlorid des p-Jodphenyl-p-benzoesäuresulfons,**



Es war beabsichtigt aus p-Jodphenyl-p-benzoesäuresulfon eine Reihe von Derivaten mit mehrwertigem Jod darzustellen. Da indessen die Lösungsverhältnisse der Säure ihre Verarbeitung sehr erschweren, so wurde nur das Jodchlorid dargestellt. p-Jodphenyl-p-benzoesäuresulfon ist in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol unlöslich; wohl löst sich in Nitrobenzol ein geringer Teil in der Wärme auf, der aber beim Abkühlen rasch ausfällt. Deshalb konnte reines Jodidchlorid nicht dargestellt werden. Daß es sich aber durch Chlorzufuhr bildet, erkennt man an der gelben Farbe der entstehenden Kristalle, die aus Jodkalium Jod frei machen. Das mit dem Ausgangsmaterial verunreinigte Jodidchlorid lieferte beim Titrieren folgende Daten:

0,0940 g Substanz : 2,9 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2 S_2 O_3$.

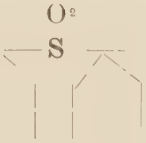
$C_{13} H_9 O_4 Cl_2 JS$ (Mol.-Gew. 459,0).

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Cl 15,44 %. | Cl 10,95 %. |

## IV.

## p-Jodphenyl-p-benzoesäureaethylestersulfon und Derivate desselben.

### 1. p-Jodphenyl-p-benzoesäureaethylestersulfon,



J $COO\,C_2\,H_5$.

6 g p-Jodphenyl-p-benzoesäuresulfon wurden mit einer Mischung von 50 g absolutem Aethylalkohol und 6 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt, worauf die Mischung etwa 3 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht wurde. Das p-Jodphenyl-p-benzoesäuresulfon bleibt anfangs ungelöst, erst gegen Ende der Reaktion tritt klare Lösung ein. Sobald dies der Fall ist, gießt man das Reaktionsgemisch in Eiswasser, wobei sich der Ester abscheidet. Aus Aceton kristallisiert er in feinen Nadeln, die bei 140° schmelzen. Der Ester ist in Alkohol, Chloroform und Toluol löslich.

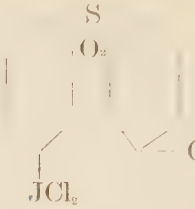
Analyse:

0,1745 g Substanz : 0,2756 g $CO_2$ : 0,0528 g $H_2O$.

$C_{15}\,H_{13}\,O_4\,JS$ (Mol.-Gew. 416,13).

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C 43,26 %. | C 43,08 %. |
| H 3,16 %. | H 3,38 %. |

**2. Jodidchlorid des p-Jodphenyl-p-benzoesäureaethylestersulfons,**




Man löst den Ester in wenig Chloroform und leitet unter Eiskühlung Chlor in die Lösung. Wenngleich nach einiger Zeit Gelbfärbung und Trübung der Lösung eintritt, so muß das Jodidchlorid doch mit kaltem Ligroin ausgeschieden werden. Es fällt als gelbgefärbte, kleinkristalline Masse aus, die sich bei 110° zersetzt.

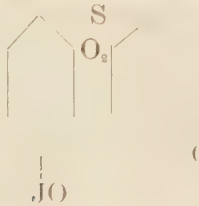
Analyse:

0,1700 g Substanz : 7,2 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2 S_2 O_3$.

$C_{15} H_{12} O_4 Cl_2 JS$ (Mol.-Gew. 487,03).

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Cl 14,59 %. | Cl 15,0 %. |

**3. Jodosophenyl-p-benzoesäureaethylestersulfon,**




Man trägt das Jodidchlorid in Sodalösung ein und fügt nur eine geringe Menge Natronlauge hinzu. Nach eintägigem Stehen ist die Umwandlung vollendet. Man filtriert alsdann und wäscht den Rückstand bis zur neutralen Reaktion mit Wasser aus.

Nach dem Reinigen mit Toluol bildet das p-Jodosophenyl-p-benzoesäureaethylestersulfon ein schwach gelb gefärbtes Pulver, das sich bei 235° zersetzt.

Titration:

0,0710 g Substanz : 3,2 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2 S_2 O_3$.

$C_{15} H_{13} O_5 JS$ (Mol.-Gew. 432,04).

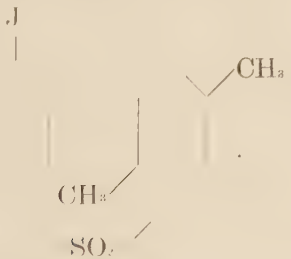
| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Akt. O 3,7 %. | Akt. O 3,6 %. |

Das p-Jodophenyl-p-benzoesäureaethylestersulfon konnte nicht dargestellt werden.

## V.

## p-Jodphenyl-p-xylylsulfon und Derivate desselben.

### 1. p-Jodphenyl-p-xylylsulfon,




Zur Darstellung der p-Xylylverbindung bringt man 10 g p-Jodphenylsulfochlorid, 10 g p-Xylol und 10 g Aluminiumchlorid in einem Rundkolben mit Rückflußkühler zusammen. Die Salzsäureentwicklung beginnt fast momentan, wobei der Kolben sich so erwärmt, daß dauernd mit Eiswasser gekühlt werden muß. Dieses ist um so notwendiger, weil in der Wärme sofort Jodausscheidung stattfindet. Nach Beendigung der

Reaktion gießt man das überschüssige Xylol ab und versetzt den Rückstand mit Eis und Salzsäure. Nachdem man die Masse noch einige Mal mit Wasser geschüttelt hat, zieht man den Rückstand mit Alkohol aus und versetzt die alkoholische Lösung vorsichtig mit wässriger Natronlauge. Hierbei scheidet sich das Sulfon als hellgelber Niederschlag ab. Aus Alkohol umkristallisiert, erhält man das p-Jodphenyl-p-xylylsulfon in vierseitigen Prismen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 115°.

Analyse:

0,1600 g Substanz : 0,2650 g $CO_2$ : 0,0560 g $H_2O$.

$C_{14}H_{13}O_2JS$ (Mol.-Gew. 372,13).

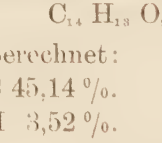
| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C 45,14 %. | C 45,17 %. |
| H 3,52 %. | H 3,91 %. |

Analyse nach Carius:

0,1225 g Substanz : 0,0770 g AgJ : 0,0780 g $BaSO_4$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| J 34,10 %. | J 33,97 %. |
| S 8,61 %. | S 8,74 %. |

**2. Jodidchlorid des p-Jodphenyl-p-xylylsulfons,**



Löst man p-Jodphenyl-p-xylylsulfon in möglichst wenig Chloroform und leitet unter Eiskühlung Chlor ein, so scheidet sich das Jodidchlorid in kurzen, gelben

Nadeln ab. Man filtriert sie ab und wäscht sie mit wenig Chloroform nach. Das Jodidchlorid zersetzt sich bei 138°.

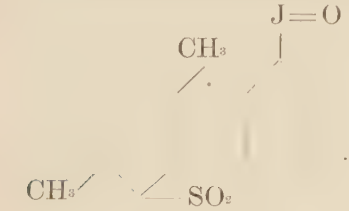
Analyse:

0,0495 g Substanz : 2,2 ccm $Na_2 S_2 O_3$.

$C_{14} H_{13} O_2 Cl_2 JS$ (Mol.-Gew. 443,03).

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Akt. Cl 16,00 %. | Akt. Cl 15,77 %. |

**3. p-Jodosophenyl-p-xylylsulfon,**



Man verreibt in einem Mörser das Jodidchlorid des p-Jodphenyl-p-Xylylsulfons mit Sodalösung und fügt einige ccm Natronlauge hinzu. Nach 24 Stunden ist die Umsetzung vollendet. Die Jodosoverbindung wird mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und nach dem Trocknen mit Toluol gereinigt. p-Jodosophenyl-p-xylylsulfon stellt ein schwach gelb gefärbtes Pulver dar, das sich bei 134° zersetzt.

Analyse:

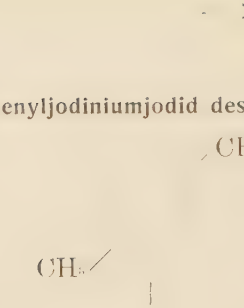
0,1472 g Substanz : 7,58 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2 S_2 O_3$.

$C_{14} H_{13} O_3 JS$ (Mol.-Gew. 388,13).

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Akt. O 4,12 %. | Akt. O 4,12 %. |

p-Jodophenyl-p-xylylsulfon war trotz vieler Versuche nicht darstellbar; es scheint somit, daß p-Jodphenyl-p-xylylsulfon zur Jodobildung nicht befähigt ist.

**4. Phenyljodiniumjodid des p-Jodphenyl-p-xylylsulfons,**



Bei der Darstellung bringt man molekulare Mengen von Jodidchlorid und Quecksilberdiphenyl zusammen und fügt etwas Cloroform hinzu. Nachdem das Gemisch gründlich verrieben worden ist, läßt man das Chloroform vollständig verdunsten. Hierauf zieht man den Rückstand mehrmals mit warmem Wasser aus. Die vereinigten Filtrate versetzt man mit Jodkalium, worauf sich das Jodiniumjodid als hellgelbe, kristallinische Masse abscheidet. Das Jodiniumjodid zersetzt sich bei 135°.

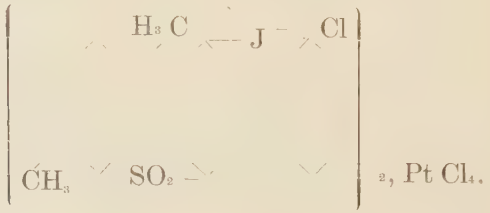
Analyse:

0,1232 g Substanz : 0,0910 g AgJ.

$C_{20}\,H_{18}\,O_2\,J_2\,S$ (Mol.-Gew. 576.14).

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| J 44,07 %. | J 39,96 %. |

**5. Platindoppelsalz des Jodiniumchlorids,**



Zu einer wässrigen Lösung des Jodiniumchlorids fügt man Platinchloridlösung hinzu. Aus dem Lösungsgemisch scheiden sich dünne Nadeln ab, die sich bei 182° zersetzen.

Analyse:

0,0495 g Substanz : 0,0075 g Pt.

$C_{40}H_{36}O_4Cl_6J_2S_2Pt$ (Mol.-Gew. 1305,83).

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Pt. 14,91%. | Pt. 15,15%. |

# Uebersicht

**über die in vorstehender Arbeit dargestellten Verbindungen.**

I. p-Jodphenyl-p-tolylsulfon und Derivate desselben:

1. p-Jodphenyl-p-tolylsulfon.
2. Jodidchlorid des Sulfons.
3. Jodosoverbindung des Sulfons.
4. Essigsaures Jodososulfon.
5. Jodoverbindung des Sulfons.
6. s-Jodiniumbase des Sulfons.
7. Phenyljodiniumjodid des Sulfons.
8. Platindoppelsalz vom as-Jodiniumchlorid des Sulfons.

II. Pyridinadditionsprodukte mit Jodidchloriden:

1. Pyridinadditionsprodukt des Jodidchlorids des p-Jodphenyl-p-tolylsulfons.
2. Pyridinadditionsprodukt des Phenyljodidchlorids.
3. Pyridinadditionsprodukt des p-Tolyljodidchlorids.
4. Pyridinadditionsprodukt des o-Tolyjodidchlorids.

III. p-Jodphenyl-p-benzoesäuresulfon und Derivate desselben:

1. p-Jodphenyl-p-benzoesäuresulfon.
2. Silbersalz des p-Jodphenyl-p-benzoesäuresulfons.

3. Natriumsalz des p-Jodphenyl-p-benzoesäure-sulfons.
4. Jodidchlorid des p-Jodphenyl-p-benzoesäure-sulfons.

IV. p-Jodphenyl-p-benzoesäureaethylestersulfon und Derivate desselben:

1. p-Jodphenyl-p-benzoesäureaethylestersulfon.
2. Jodidchlorid des Esters.
3. Jodosoverbindung des Esters.

V. Jodphenyl-p-xylylsulfon und dessen Derivate:

1. Jodphenyl-p-xylylsulfon.
2. Jodidchlorid des Sulfons.
3. Jodosoverbindung des Sulfons.
4. Phenyljodiniumjodid des Sulfons.
5. Platindoppelsalz des Phenyljodiniumchlorids des Sulfons.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Willgerodt, für die mir freundlichst erteilten Ratschläge und das Interesse, das er an meiner Arbeit genommen hat, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.